

⑬ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—142541

⑤ Int. Cl.³
G 03 C 1/28

識別記号

庁内整理番号
7124—2H

④ 公開 昭和59年(1984) 8 月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 27 頁)

⑤ ハロゲン化銀写真乳剤

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

② 特 願 昭58—15929

⑦ 発 明 者 岡崎正樹

② 出 願 昭58(1983) 2 月 2 日

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑦ 発 明 者 三原祐治

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑦ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社
南足柄市中沼210番地

⑦ 発 明 者 長岡聡

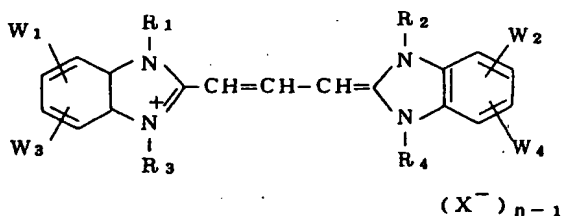
明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀写真乳剤

2. 特許請求の範囲

下記一般式 (I) で表わされる増感色素の少なくとも一つと、下記一般式 (II) で表わされる化合物の少なくとも一つとを組合せ含有するハロゲン化銀写真乳剤。

一般式 (I)



式中 W₁、W₂、W₃ 及び W₄ はそれぞれ同一でも異つていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、トリフロロメチル基、又はヒドロキシ基を表わす。

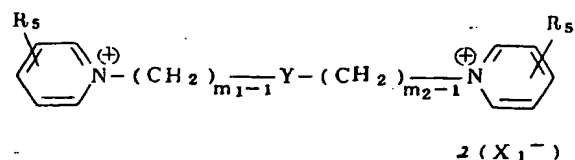
R₁、R₂、R₃ 及び R₄ はそれぞれ同一でも異つていてもよく、アルキル基、置換アルキル基を表わす。

但し R₃ 又は R₄ の少なくとも一つは、スルホ基又はカルボキシ基を含有する置換アルキル基を表わす。

X は酸アニオンを表わす。

n は 1 又は 2 を表わす。

一般式 (II)



式中 R₅ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、アシルアミド基、カルバモイル基を表わす。

Y はアルキレン、アリーレン、アラルキレン、-COO-、-COO-Y₁-OCO- を表わす。

但し Y_1 はアルキレン、アリーレン、アラルキレンを表わす。 X_1 は陰イオンを表わす。

m_1 及び m_2 はそれぞれ1〜9の整数を表わす。

a 発明の詳細な説明

本発明は分光増感されたハロゲン化銀写真乳剤に関するものであり、特に緑感域の分光感度の高められたハロゲン化銀写真乳剤に関するものである。

写真感光材料の製造技術の1つとして、ある種のシアニン色素をハロゲン化銀写真乳剤に添加することによつて、その感度波長域を長波側に拡張させる技術、即ち分光増感技術が適用されることはよく知られている。この場合分光増感によつて得られる感度、即ち分光感度は増感色素の化学構造、乳剤の諸性質、例えばハロゲン化銀のハロゲン組成、晶癖、結晶系、銀イオン濃度、水素イオン濃度等によつて影響されることも知られている。更にこの分光感度は乳剤中に共存せる安定剤、カブリ防止剤、塗布助剤、沈降剤、カラーカプラー、硬膜剤などの

写真用添加剤によつても影響される。

一般に感光材料において、所定の分光波長域を増感するには1つの増感色素が用いられる。一方この色素の他に、第二のある種の特異的に選択された色素、あるいはその他の有機物質が存在すると分光増感の効率が著しく上がることが知られており、この効果は増色増感として知られている。一般には第二の色素の添加あるいは有機物質の添加は感度が上がらないかあるいはかえつて感度を低下させてしまうことが多いので増色増感の特異な現象であると言え、この組合せに用いられる有機化合物や第二の増感色素には著しく厳しい選択性が要求される。従つて一見微かな化学構造上の差と思われることがこの増色増感作用に著しく影響し、単なる化学構造式からの予測で増色増感の組合せを得ることは困難である。

増色増感をハロゲン化銀写真乳剤に適用する場合に使用する増感色素に要求されることは先づ第一に高い分光感度を与えることである。そして特定の狭い波長域を強く増感することが望まれる。

特に緑感域の分光増感に於いては、長波側や短波側に分光感度を広げるとは赤感域や青感域との重なりが大きくなつてカラー感光材料に於いては色にゴリが大きくなり、またある場合には安全光（セーフライト）に対する感度が上がつてしまい取扱い性に劣ることになつてしまうので狭い波長域でより高い感度を与えることが必要である。

このためには通常Jーバンドと呼ばれる分光感度を与える増感色素が用いられるが、この分光感度の波長域を広げることなく、好ましくは更に狭くして高い緑感度を与えることが望まれる。

更に使用する増感色素に要求されることは、増感色素以外のカラーカプラーやその他の写真用添加剤との悪い交互作用がなく、更に感光材料保存中においても安定な写真的特性を具備していることである。更に使用する増感色素に要求されることは、処理後の感光材料に増感色素に起因する残存着色を残さないことである。特に迅速処理のように短時間（通常数秒〜数十秒）の処理において残存着色を残さないことが要求される。

更に使用する増感色素に要求されることは色素に起因するカブリの少ないことである。

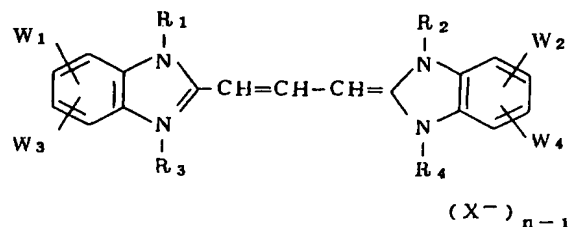
特に緑感域の増色増感作用を示す色素の組合せとしては、米特許3,580,724号、同3,729,319号、同3,397,060号などで知られている。しかしながら、これらの文献に開示された技術は高い緑感度と同時にカブリが少なく、かつ長時間保存性の良好で処理後の残色も少ない感光材料を得るには不十分である。

本発明の目的は緑感度の高い分光増感されたハロゲン化銀写真乳剤を提供することにある。本発明のもう一つの目的は緑感域のうちの分光感度の波長域を広げることなく、かつ高い緑感度を与える分光増感されたハロゲン化銀写真乳剤を提供することにある。本発明の更にもう一つの目的は保存中に写真的特性即ち、感度、カブリ等の劣化の少ない分光増感されたハロゲン化銀写真乳剤を提供することにある。

本発明の上記諸目的を達成するために本発明者らは種々の検討を重ねた結果、これらの諸目的が

一般式(Ⅰ)で表わされる増感色素の少なくとも一つと一般式(Ⅱ)で表わされる化合物の少なくとも一つとを組合せ含有することとを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤を得ることによつて効果的に達成できることを見出した。

一般式(Ⅰ)



式中W₁, W₂, W₃及びW₄はそれぞれ同一でも異つていてもよく、水素原子、ハロゲン原子(例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子など)、脂肪族炭化水素基(具体的にはアルキル基、アリル基、環状アルキル基であり、炭素原子数6以下、例えばメチル基、エチル基、アリル基、シクロヘキシル基など)、アシル基(炭素原子数8以下、例えばアセチル基、ベンゾイル基、メシル基など)、

子数8以下、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基など)、アルコキシ基(炭素原子数7以下、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンジルオキシ基など)、アリアルオキシ基(例えばフエノキシ基、p-トリルオキシ基など)、アシルオキシ基(炭素原子数8以下、例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基など)、アシル基(炭素原子数8以下、例えばアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、メシル基など)、カルバモイル基(例えばカルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、モルホリノカルバモイル基、ピペリジノカルバモイル基など)、スルファモイル基(例えばスルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基など)、アリアル基(例えばフエニル基、p-ヒドロキシフエニル基、p-カルボキシフエニル基、p-スルホフエニル基、α-ナフチル基など)などで置換されたアルキル基(炭素原子数6以下、より好

アシルオキシ基(炭素原子数8以下、例えばアセトキシ基など)、アルコキシカルボニル基(炭素原子数8以下、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基など)、カルバモイル基(例えばカルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基など)、スルファモイル基(例えばスルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基など)、シアノ基、トリフロロメチル基、ヒドロキシ基を要する。

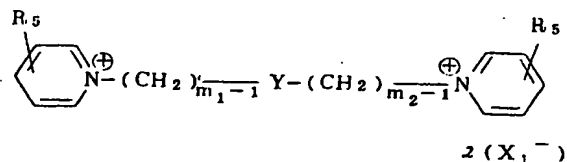
R₁, R₂, R₃及びR₄は、それぞれ同一でも異つていてもよく、アルキル基(炭素数8以下、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、アリル基、ブチル基、ペンチル基、シクロヘキシル基など)、置換アルキル基(置換基として例えばカルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子など)、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基(炭素原

子しくは4以下)、但しこの置換基は2つ以上組合せてアルキル基に置換されてよい)を表わす。

但しR₃又はR₄のうち少なくとも一つは置換基の中にスルホ基又はカルボキシ基を含有する置換アルキル基を要する。更に好ましくはR₃, R₄が共にスルホ基又はカルボキシ基を含有する置換アルキル基である。

Xは終アニオンを表わす。nは一般式(Ⅰ)の増感色素が分子内塩を形成するときには1を表わし、その他のときは2を表わす。

一般式(Ⅱ)



式中R₅は水素原子、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など)、アルキル基(炭素原子数1~8、例えばメチル基、エチル基、プロピル基など)、アルコキシカ

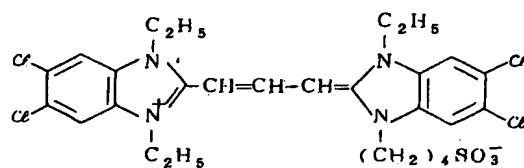
ルボニル基(炭素原子数が1〜8、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基など)、アシルオキシ基(炭素原子数が1〜8、例えばアセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基など)、アルコキシ基(炭素原子数が1〜8、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基など)、アミノ基、諸種アミノ基(例えばメチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジメチルアミノ基、ドデシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、 β -ヒドロキシエチルアミノ基、アニリノ基、*p*-アニルアミノ基、*o*-トリイジノ基、*o*-ベンゾチアゾリルアミノ基など)、アシルアミド基(例えばアセチルアミド、プロピオニルアミド、ベンゾイルアミドなど)、カルバモイル基(例えばカルバモイル基、*N,N*-ジメチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基など)、を表わす。 Y は炭素原子数1〜8個のアルキレン

ン、炭素原子数1〜8個のアリーレン、炭素原子数1〜8個のアラルキレン、 $-COO-$ 、 $-COO-Y_1-O-CO-$ を表わす。ここで Y_1 は炭素原子数1〜8のアルキレン、炭素原子数1〜8のアリーレン、炭素原子数1〜8のアラルキレンを表わす。

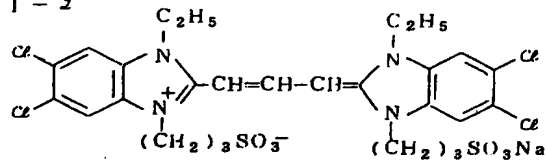
X_1 は陰イオンを表わす。 m_1 及び m_2 はそれぞれ1〜9の整数を表わす。

次に、一般式(1)によつて表わされる増感色素の具体例を示す。しかし本発明はこれらの増感色素のみに限定されるものではない。

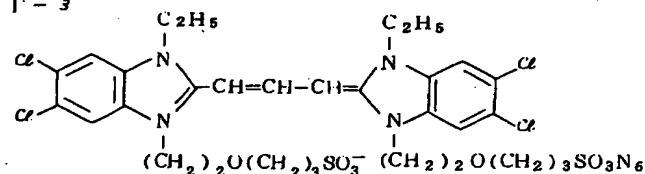
1-1



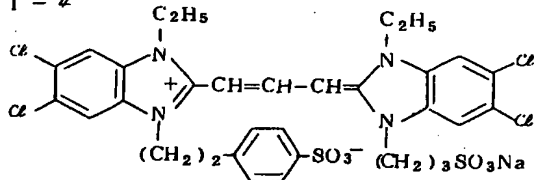
1-2



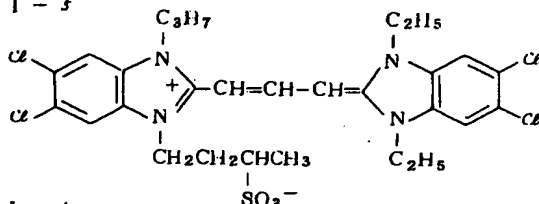
1-3



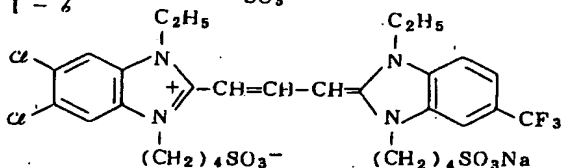
1-4



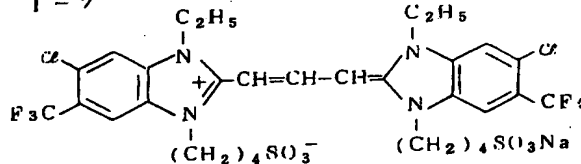
1-5



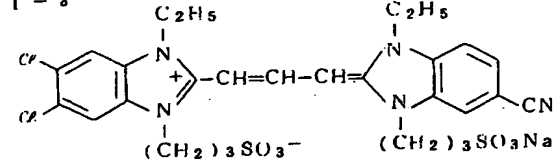
1-6



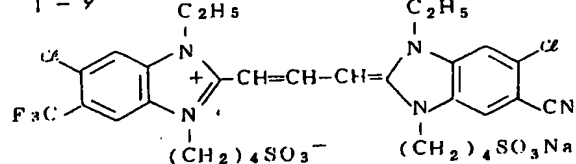
1-7



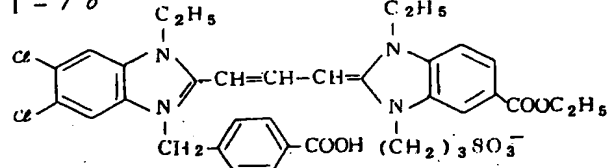
1-8



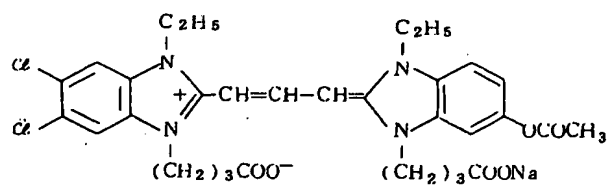
1-9



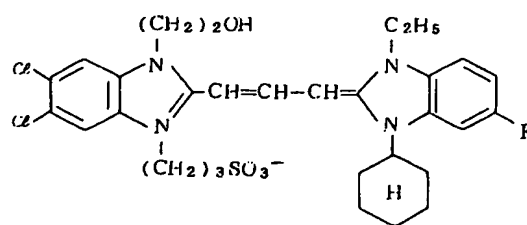
1-10



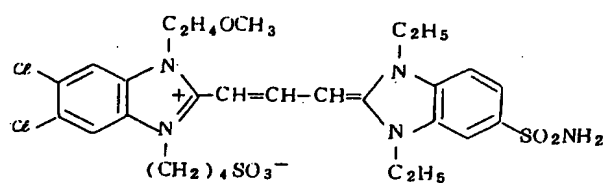
I - / /



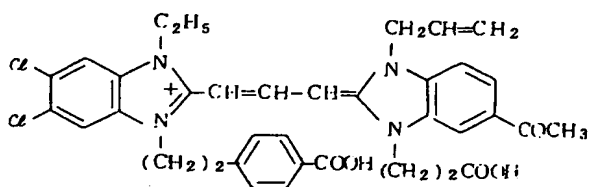
I - / 4



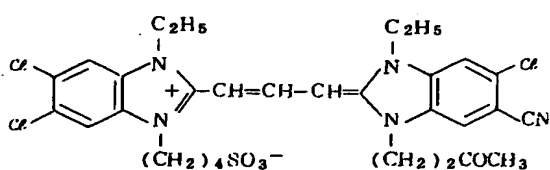
I - / 2



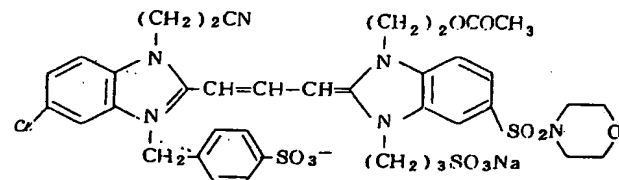
I - / 5



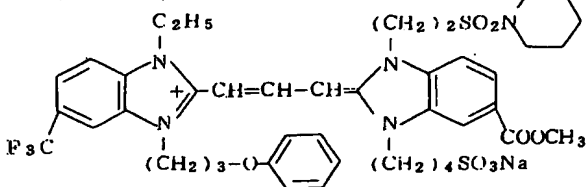
I - / 3



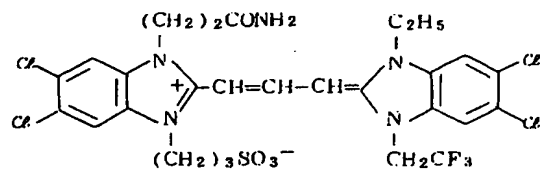
I - / 6



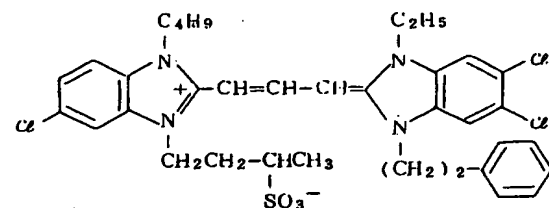
I - / 7



I - / 8

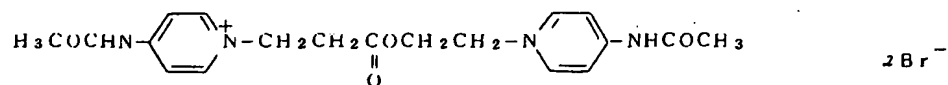


I - / 9

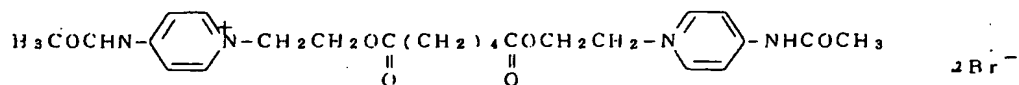


次に一般式(Ⅱ)によつて表わされる化合物の具体例を示す。しかし本発明はこれらの化合物のみに限定されるものではない。

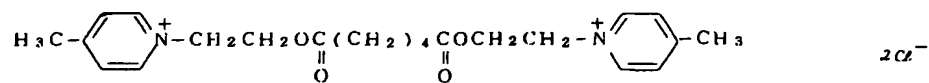
Ⅱ-1



Ⅱ-2



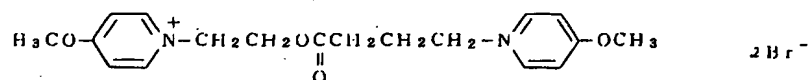
Ⅱ-3



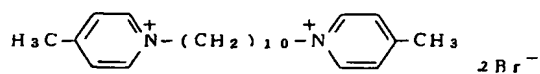
Ⅱ-4



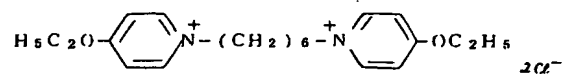
Ⅱ-5



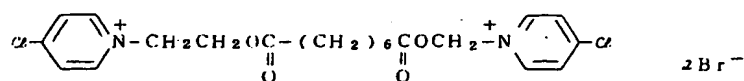
Ⅱ-6



Ⅱ-7



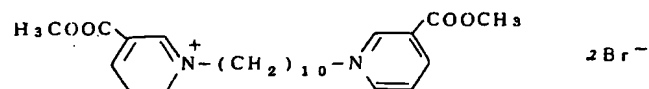
Ⅱ-8



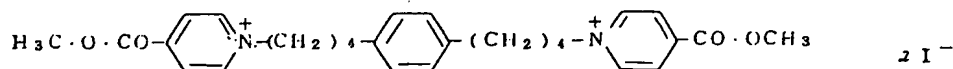
Ⅱ-9



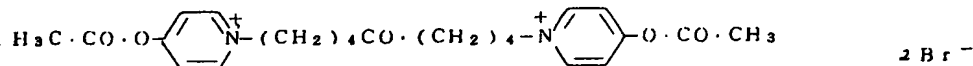
Ⅱ-10



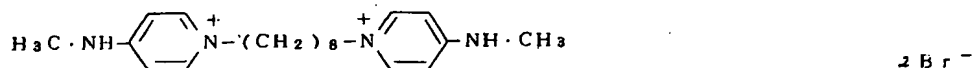
II - 1 / 1



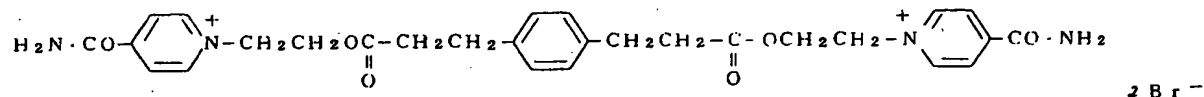
II - 1 / 2



II - 1 / 3



II - 1 / 4



本発明に用いられる一般式(Ⅰ)で表わされる増感色素は公知の化合物であり、特公昭43-13,823号公報(対応米国特許第3,793,020号)、同44-16589号公報(対応米国特許第3,615,638号)、同48-9966号公報(対応米国特許第3,656,959号)、同43-4936号公報、特開昭52-82416号公報に記載の方法を参考にすれば容易に合成することができる。

また、一般式(Ⅱ)で表わされる化合物は公知の化合物であり、特開昭53-44025号公報に記載の方法を参考にすれば容易に合成することができる。

本発明に用いる増感色素はハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-5} モル $\sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは、 1×10^{-5} モル $\sim 2.5 \times 10^{-3}$ モル、特に好ましくは 4×10^{-5} モル $\sim 1 \times 10^{-3}$ モルの割合でハロゲン化銀写真乳剤中に含有される。

本発明に用いる増感色素は、直接乳剤中へ分散

することができる。また、これらはまず適当な溶媒、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、メチルセロソルブ、アセトン、水、ピリジンあるいはこれらの混合溶媒などの中に溶解され、溶液の形で乳剤へ添加することでもできる。また、溶解に超音波を使用することでもできる。また、この増感色素の添加方法としてはUS-3,469,987号明細書などに記載のごとき、色素を揮発性の有機溶媒に溶解し、該溶液を親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭46-24185などに記載のごとき、水不溶性色素を溶解することなしに水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤へ添加する方法；US-3,822,135号明細書に記載のごとき、界面活性剤に色素を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法；特開昭51-74624号に記載のごとき、レッドシフトさせる化合物を用いて溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法；特開昭50-80826号に記載のごとき、色素を実質的に水を含まない酸に溶解し、該溶液を乳剤中へ

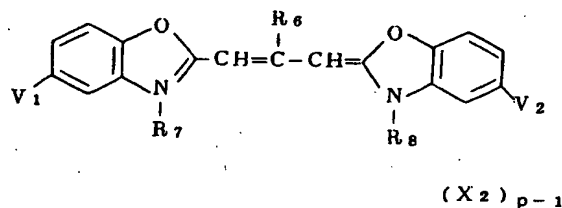
添加する方法などが用いられる。その他、乳剤への添加には米国特許第2,912,343号、同第3,342,605号、同第2,996,287号、同第3,429,835号などに記載の方法も用いられる。また上記増感色素は適当な支持体上に塗布される前にハロゲン化銀乳剤中に一様に分散してよいが、勿論ハロゲン化銀乳剤の調製のどの過程にも分散することができる。

本発明に用いられる一般式(II)で表わされる化合物は乳剤中のハロゲン化銀1モル当り約0.01グラムから5グラムの量で有利に用いられる。

一般式(I)で表わされる増感色素と、一般式(II)で表わされる化合物との比率(重量比)は一般式(I)で表わされる色素/一般式(II)で表わされる化合物=4/1~1/100の範囲が有利に用いられ、とくに2/1~1/40の範囲が有利に用いられる。

6,927号、特公昭43-4930号、米国特許第3,615,613号、米国特許第3,615,632号、米国特許第3,617,295号、米国特許第3,635,721号などに記載の増感色素を用いることができる。

特に次の一般式(III)で表わされる増感色素を併用してよい。



式中R₇及びR₈はR₃及びR₄と同意義であり、R₇、R₈のうち少なくとも1つはスルホ基又はカルボキシ基を含有する置換アルキル基を表わす。R₆はエチル基、プロピル基を表わす。V₁及びV₂はアルキル基(炭素原子数4以下、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基な

本発明に用いられる一般式(II)で表わされる化合物は簡接乳剤中へ分散することができるし、また適当な溶媒(例えばメチルアルコール、エチルアルコール、メチルセロソルブ、水など)あるいはこれらの混合溶媒中に溶解して乳剤へ添加することもできる。

その他増感色素の添加方法に準じて溶液あるいはコロイド中への分散物の形で乳剤中へ添加することができる。

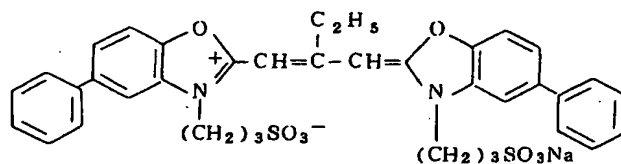
また特開昭50-80119号に記載の方法で乳剤中へ分散添加することもできる。

本発明による増感色素に、更に他の増感色素を組合せて用いることができる。例えば米国特許第3,703,377号、米国特許第2,688,545号、米国特許第3,397,060号、米国特許第3,615,635号、米国特許第3,628,964号、英国特許第1,242,588号、英国特許第1,293,862号、特公昭43-4936号、特公昭44-14030号、特公昭43-10773号、米国特許第3,41

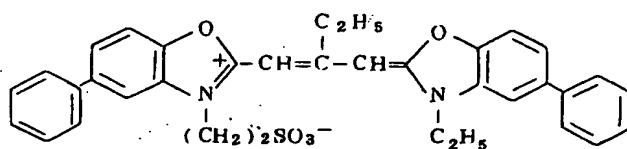
ど)、アルコキシ基(炭素原子数4以下、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基など)、ハロゲン原子(例えばクロル原子、ブロム原子)、フェニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基などを表わす。X₂は陰アニオンを表わし、pは1又は2を表わす。

一般式(III)で表わされる増感色素の具体例を下記に示す。

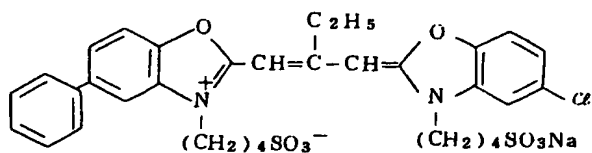
III-1



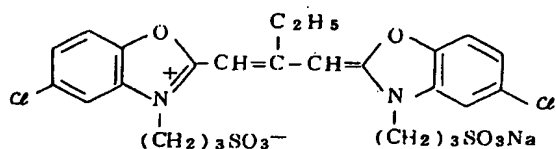
III-2



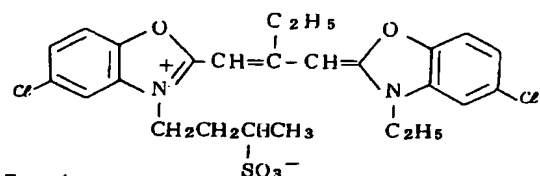
III - 3



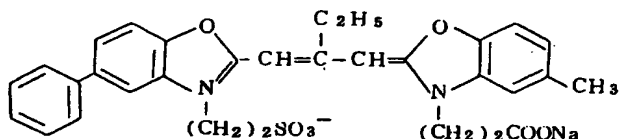
III - 4



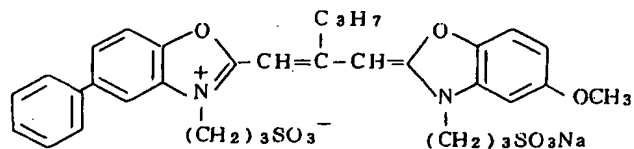
III - 5



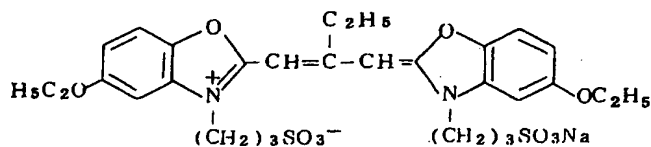
III - 6



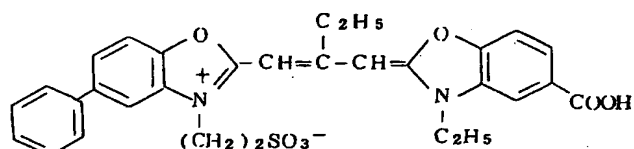
III - 7



III - 8



III - 9



一般式(III)で表わされる増感色素は、ハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-6} モル $\sim 5 \times 10^{-3}$ モル、好ましくは 1×10^{-5} モル $\sim 2.5 \times 10^{-3}$ モル、特に好ましくは 4×10^{-5} モル

1×10^{-3} モルの割合でハロゲン化銀写真乳剤に含有される。このときの含有させる方法については、前述した一般式(I)の増感色素と同様の方法を用いることができる。

本発明に用いるハロゲン化銀は、例えば塩化銀、臭化銀、溴化銀、塩臭化銀、塩溴化銀、臭臭化銀、塩臭臭化銀などのうちのいずれでもよい。本発明においては、上記ハロゲン化銀のうち、とくに塩臭化銀、臭臭化銀が好ましい。

これらの乳剤は粗粒子でも微粒子、またはそれらの混合粒子でもよく、これらのハロゲン化銀粒子は公知の方法、例えばシングル・ジェット法、ダブル・ジェット法、あるいはコントロールダブルジェット法で形成される。

更にハロゲン化銀粒子の結晶構造は内部歪み様のものであつても、また内部と外部が異質の層状構造をしたものや、英国特許第635,841号、米国特許第3,622,318号に記されているようないわゆるコンバージョン型のものであつてもよい。また潜像を主として表面に形成する型の

もの、粒子内部に形成する内部潜像型のもの何れでもよい。これらの写真乳剤は、Mees著、「The Theory of Photographic Process」Mac Millan社刊、Grafikides著、「Photographic Chemistry」Fountain Press社刊、等の成書にも記載され、一般に認められているアンモニア法、中性法、酸性法等、種々の方法で調整し得る。このようなハロゲン化銀粒子をその形成後、副生した水溶性塩類（たとえば硝酸銀と臭化カリウムを用いて臭化銀をつつたときは硝酸カリウム）をその系から除去するため水洗し、ついで熱処理を化学増感剤の存在下で行ない、粒子を粗大化しないで感度を上昇させる。また副生した水溶性塩類を除去しないで行なうこともできる。これらの一般法は上掲書に記載されている。

ハロゲン化銀粒子の平均直径（例えばプロジェクトエリア法、数平均による測定）は、約0.04 μ から4 μ が好ましい。

またこのハロゲン化銀粒子の形成時には粒子の

成長をコントロールするためにハロゲン化銀溶剤として例えばアンモニア、ロダンカリ、ロダンアモン、チオエーテル化合物(例えば米国特許第3,271,157号、同第3,574,628号、同第3,704,130号、同第4,297,439号、同第4,276,374号など)、チオン化合物(例えば特開昭53-144319号、同第53-82408号、同第55-77737号など)、アミン化合物(例えば特開昭54-100717号など)、などを用いることができる。

ハロゲン化銀写真乳剤は、通常用いられている化学増感法、例えば金増感(米国特許第2,540,085号、同第2,597,876号、同第2,597,915号、同第2,399,083号など)、第Ⅷ族金属イオンによる増感、(米国特許第2,448,060号、同2,540,086号、同2,566,245号、同2,566,263号、同2,598,079号など)、硫黄増感(米国特許第1,574,944号、同第2,278,947号、同第2,440,206号、

同第2,410,689号、同第3,189,458号、同第3,415,649号など)、還元増感(米国特許第2,518,698号、同第2,419,974号、同第2,983,610号、など)、チオエーテル化合物による増感(例えば米国特許第2,521,926号、同第3,021,215号、同第3,038,805号、同第3,046,129号、同第3,046,132号、同第3,046,133号、同第3,046,134号、同第3,046,135号、同第3,057,724号、同第3,062,646号、同第3,165,552号、同第3,189,458号、同第3,192,046号、同第3,506,443号、同第3,671,260号、同第3,574,709号、同第3,625,697号、同第3,635,717号、同第4,198,240号など)、またはその複合された各種増感法が適用される。

更に具体的な化学増感剤としては、アリルチオカルバミド(Allyl thiocarbamide)、チオ

尿素、ソジウム・チオサルフェートやシステインなどの硫黄増感剤；ポタシウムクロロオーレイト、オーラス・チオサルフェートやポタシウムクロロパラデート(Potassium Chloro Palladate)などの貴金属増感剤；塩化スズ、フェニルヒドラジンやレダクトンなどの還元増感剤などを挙げることができる。

その他、ポリオキシエチレン誘導体(英国特許第981,470号、特公昭31-6475号、米国特許第2,716,062号など)、ポリオキシプロピレン誘導体、4級アンモニウム基をもつ誘導体などの増感剤を含んでもよい。

本発明の写真乳剤には感光材料の製造工程、保存中或いは処理中の感度低下やカブリの発生を防ぐために種々の化合物を添加することができる。それらの化合物はニトロベンズイミダゾール、アンモニウムクロロプラチネイト、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-тетрафазинден、3-メチルベンゾチアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールをはじめ多く

の複素環化合物、含水銀化合物、メルカプト化合物、金属塩類など極めて多くの化合物が古くから知られている。使用できる化合物の一例は、K.Mees著“The Theory of the Photographic Process”(第3版、1966年)344頁から349頁に原文を掲げて記されている他化合物としては、例えば米国特許第2,131,038号や、同第2,694,716号などで記載されているチアゾリウム塩；米国特許第2,886,437号や同第2,444,605号などで記載されているアザインデン類；米国特許第3,287,135号などで記載されているウラゾール類；米国特許第3,236,652号などで記載されているスルホカテコール類；英国特許第623,448号などで記載されているオキシム類；米国特許第2,403,927号、同第3,266,897号、同第3,397,987号などに記載されているメルカプトテトラゾール類、ニトロソ；ニトロインダゾール類；米国特許第2,839,405号などで記載されてい

る多価金属塩 (Polyvalent metal salts) ; 米国特許第3, 220, 839号などで記載されているチウロニウム塩 (thiuronium salts) ; 米国特許第2, 566, 263号、同第2, 587, 915号などで記載されているパラジウム、白金および金の塩などがある。

ハロゲン化銀写真乳剤は、現像主薬、例えばハイドロキノン類；カテコール類；アミノフェノール類；3-ピラゾリドン類；アスコルビン酸やその誘導体；リダクトン類 (reductones) やフェニレンジアミン類、または現像主薬の組合せを含むことができる。現像主薬はハロゲン化銀乳剤層及び／又は他の写真層（例えば保護層、中間層、フィルター層、アンチハレーション層、バック層など）へ入れられうる。現像主薬は適当な溶媒に添加して、または米国特許第2, 592, 368号や、仏国特許第1, 505, 778号に記載されている分散物の形で添加されうる。

乳剤の硬膜処理は常法に従って実施できる。硬膜剤の例にはたとえばホルムアルデヒド、グルタ

リ酸イソシアナート類、

米国特許3, 017, 280号、同2, 983, 611号等々に示されているようなアジリジン化合物類、米国特許2, 725, 294号、同2, 725, 295号等々に示されているような酸誘導体類、米国特許3, 100, 704号などに示されているようなカルボジイミド系化合物類、米国特許3, 091, 537号等々に示されているようなエポキシ化合物類、米国特許3, 321, 313号、同3, 543, 292号に示されているようなイソオキサゾール系化合物類、

ムコクロル酸のようなハロゲンカルボキシアリデヒド類、

ジヒドロキシジオキサン、ジクロロジオキサン等のジオキサン誘導体、

あるいは、また無機性硬膜剤としてクロル明バン、硫酸ジルコニウム等がある。また上記化合物の代りにプレカーサーの形をとっているもの、例えば、アルカリ金属ビスアルファイルアルデヒド付加物、ヒダントインのメチロール誘導体、第一級脂肪族

ルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物類、ジアセチル、シクロペンタジオンの如きケトン化合物類、

ビス (2-クロロエチル尿素)、2-ヒドロキシ-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジン、そのほか米国特許3, 288, 775号、同2, 732, 303号、英国特許964, 723号、同1, 167, 207号などに示されるような反応性のハロゲンを有する化合物類、

ジビニルスルホン、5-アセチル-1, 3-ジアクリロイルヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン、そのほか米国特許3, 635, 718号、同3, 232, 763号、英国特許994, 869号などに示されているような反応性のオレフィンを持つ化合物類、

N-ヒドロキシメチルフタルイミド、その他米国特許2, 732, 316号、同2, 586, 168号などに示されているようなN-メチロール化合物、

米国特許3, 103, 437号等々に示されている

ニトロアルコールなどを用いてもよい。

本発明の写真乳剤には界面活性剤を単独または混合して添加してもよい。

それらは塗布助剤として用いられるものであるが、時としてその他の目的、たとえば乳化分散、増感写真特性の改良、帯電防止、接着防止などのためにも適用される。これらの界面活性剤はサポニンなどの天然界面活性剤、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系などのノニオン界面活性剤、高級アルキルアミン類、第4級アンモニウム塩類、ピリジンその他の複素環類、ホスホニウム又はスルホニウム類などのカチオン界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、糖酸、糖酸エステル基、有機酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの糖酸または糖酸エステル類等の両性活性剤にわけられる。

これら使用しうる界面活性剤化合物例の一部は米国特許2, 271, 623号、同2, 240, 472号、同2, 288, 226号、同2, 73

9, 891号、同3, 068, 101号、同3, 158, 484号、同3, 201, 253号、同3, 210, 191号、同3, 294, 540号、同3, 415, 649号、同3, 441, 413号、同3, 442, 654号、同3, 475, 174号、同3, 545, 974号、ドイツ特許出願1, 942, 665号、英国特許1, 077, 317号、同1, 198, 450号をはじめ、

小田良平他著「界面活性剤の合成とその応用」(槇書店/964年版)およびA. W. ペリイ著「サーフェスアクティブエージェント」(インターサイエンスパブリケーションインコーポレーテッド/958年版)、J. P. シスリー著「エンサイクロペディア オブ サーフェスアクティブエージェント第2巻」(ケミカルパブリッシユカンパニー/964年版)などの成書に記載されている。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤には保護コロイドとしてゼラチンのほかにフタル化ゼラチンやマロン化ゼラチンのようなアシル化ゼラ

プリングによつて発色しうる化合物を含んでもよい。例えば、マゼンタカプラーとして、5-ピラゾロンカプラー、ピラゾロベンツイミダゾールカプラー、シアノアセチルマロンカプラー、開鎖アシルアセトニトリルカプラー等があり、イエローカプラーとして、アシルアセトアミドカプラー(例えばベンゾイルアセトアニリド類、ビバロイルアセトアニリド類)、等があり、シアンカプラーとして、ナフトールカプラー、およびフェノールカプラー、等がある。これらのカプラーは分子中にパラスト基とよばれる疎水基を有する非拡散のものが望ましい。カプラーは銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。また色補正の効果をもつカラードカプラー、あるいは現像にともなつて現像抑制剤を放出するカプラー(いわゆるDIRカプラー)であつてもよい。

またDIRカプラー以外にも、カップリング反応の生成物が無色であつて現像抑制剤を放出する無発色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

また、カラーカプラー中特に、マゼンタカプ

リン、ヒドロキシエチルセルローズや、カルボキシメチルセルローズのようなセルローズ化合物；デキストリンのような可溶性でんぷん；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアグリルアミドやポリスチレンスルホン酸のような親水性ポリマー、寸法安定化のための可塑剤、ラテックスポリマーやマツト剤が加えられる。

ハロゲン化銀写真乳剤は、また帯電防止剤、可塑剤、遮光増白剤、現像促進剤、空気カブリ防止剤、色調剤などを含有しうる。具体的には、

RESEARCH DISCLOSURE vol. 176
RD-17643(1978, 12)に記載されたものを用いることができる。

本発明のハロゲン化銀写真乳剤はシアン・カプラー、マゼンタ・カプラー、イエロー・カプラーなどのカラー・カプラー及び白カプラーを分散する化合物を含むことができる。

すなわち、発色現像処理において芳香族/級アミン現像薬(例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など)との還元カッ

ーが含まれてよく、4当量マゼンタカプラーであつても2当量マゼンタカプラーであつてもよい。好ましくは、2当量マゼンタカプラーである。

マゼンタ発色カプラーの具担例は、米国特許2, 600, 788号、同2, 983, 608号、同3, 062, 653号、同3, 127, 269号、同3, 311, 476号、同3, 419, 391号、同3, 519, 429号、同3, 558, 319号、同3, 582, 322号、同3, 615, 506号、同3, 834, 908号、同3, 891, 445号、西独特許1, 810, 464号、西独特許出願(OLS)2, 408, 665号、同2, 417, 945号、同2, 418, 959号、同2, 424, 467号、特公昭40-6031号、特開昭51-20826号、同52-58922号、同49-129538号、同49-74027号、同50-159336号、同52-42121号、同49-74028号、同50-60233号、同51-26541号、同53-55122号、特願昭54-121689号、

同54-136497号、同54-163167号、同54-163168号、同55-31320号などに記載のものである。黄色発色カブラーの具体例は米国特許2,875,057号、同3,265,506号、同3,408,194号、同3,551,155号、同3,582,322号、同3,725,072号、同3,891,445号、西独特許1,547,868号、西独出願公開2,219,917号、同2,261,361号、同2,414,006号、英特許1,425,020号、特公昭51-10783号、特開昭47-26133号、同48-73147号、同51-102636号、同50-6341号、同50-123342号、同50-130442号、同51-21827号、同50-87650号、同52-82424号、同52-115219号などに記載されたものである。

シアンカブラーの具体例は米国特許2,369,929号、同2,434,272号、同2,474,293号、同2,521,908号、同2,

カラード・カブラーとしては、例えば米国特許3,476,560号、同2,521,908号、同3,034,892号、特公昭44-2016号、同38-22335号、同42-11304号、同44-32461号、特開昭51-26034号明細書、同52-42121号明細書、西独特許出願(OLS)2,418,959号に記載のものを使用できる。

D I Rカブラーとしては、たとえば米国特許3,227,554号、同3,617,291号、同3,701,783号、同3,790,384号、同3,632,345号、西独特許出願(OLS)2,414,006号、同2,454,301号、同2,454,329号、英特許953,454号、特開昭52-69624号、同49-122335号、特公昭51-16141号に記載されたものが使用できる。

D I Rカブラー以外に、現像にもなつて現像抑制剤を放出する化合物を、感光材料中に含んでもよく、例えば米国特許3,297,445号、

895,826号、同3,034,892号、同3,311,476号、同3,458,315号、同3,476,563号、同3,583,971号、同3,591,383号、同3,767,411号、同4,004,929号、西独特許出願(OLS)2,414,830号、同2,454,329号、特開昭48-59838号、同51-26034号、同48-5055号、同51-146828号、同52-69624号、同52-90932号、同53-109630号に記載のものである。

また、シアンカブラーとしては、色素の退色性を改良したウレイド基を有するシアンカブラーを用いると光及び熱堅牢性が良いので好ましい。

これらの例は、米国特許3,446,622号、同3,996,253号、同3,758,308号、同3,880,661号、特開昭56-65134号明細書、特開昭56-196676号明細書、同57-1620号明細書、同57-72202号明細書などに記載されている。

同3,379,529号、西独特許出願(OLS)2,417,914号、特開昭52-115271号、特開昭53-9116号に記載のものが所用できる。

上記のカブラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に2種類以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なる2層以上に添加することももちろん差支えない。

前記カブラーには、水溶性基例えばカルボキシル基、ヒドロキシ基やスルホ基などをもつカブラーと、疎水性カブラーが包含されるが、それぞれ従来から知られている添加法または分散法を用いて乳剤中に導入される。疎水性カブラーの場合、フタル酸エステル、トリメリット酸エステル、燐酸エステル、常温で液状の脂肪油やワックスなどの高沸点有機溶剤とカブラーと混和して、アニオン性界面活性剤の助けにより分散する方法、例えば米国特許第2,304,939号、第2,322,027号などに記載されている方法、また低沸点有機溶剤と、あるいは水溶性有機溶剤と、

カプラーを混和して分散する方法、例えば米国特許第2,801,170号、第2,801,171号、第2,949,360号などに記載されている方法、カプラー自体が十分に低融点（好ましくは75°C以下）のとき、それ単独または他と併用すべきカプラー、例えばカラード・カプラー、D I R -カプラーや他のカプラーなどと併用して分散する方法、例えばドイツ特許第1,143,707号などに記載されている方法が適用される。水溶性カプラーは、アルカリ溶液として添加するか、疎水性カプラーの分散の助剤（アニオン性界面活性剤の1つとして）として疎水性カプラーと共に添加することができる。

この他、拡散性カプラーを含むカラー現像液で現像してカラー画像を形成することもできる。

また、目的に応じて含有されるイラジエーション防止用染料としては、例えば特公昭41-20389号、特公昭43-3504号、特公昭43-13168号、米国特許第2,697,037号、同第3,423,207号、同第2,865,

752号、英国特許第1,030,392号、同第1,100,546号などに記載されているものが使用される。

本発明は、黑白写真用乳剤はもちろんのこと、種々のカラー感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤の増感に適用することができる。そのような乳剤としては、カラーポジ用乳剤、カラーペーパー用乳剤、カラーネガ乳剤、カラー反転用乳剤（カプラーを含む場合もあり、含まない場合もある）、カラー拡散転写プロセス（米国特許第3,087,817号、同第3,185,567号、同第2,983,606号、同第3,253,915号、同第3,227,550号、同第3,227,551号、同第3,227,552号、同第3,415,644号、同第3,415,645号、同第3,415,646号などに記載されている）に用いる乳剤、ダイ・トランスファー・プロセス（米国特許第2,882,156号などに記載されている）に用いる乳剤、銀色素白法（Friedman 著、History of Color

Photography] American Photographic Publishers Co. 1944、とくに第24章、「British Journal of Photography」vol. 111、P308~309 Apr. 7 (1964)などに記載されている）に用いる乳剤などがある。

写真像を得るための露光は通常の方法を用いて行なえばよい。すなわち、自然光（日光）、タングステン管灯、螢光灯、水銀灯、キセノンアーク灯、炭素マーク灯、キセノンフラッシュ灯、陰極線管フライングスポットなど公知の多種の光源をいずれでも用いることができる。露光時間は通常カメラで用いられる1/1000秒から1秒の露光時間はもちろん、1/1000秒より短い露光、たとえばキセノン閃光灯や陰極線管を用いた1/104~1/106秒の露光を用いることもできるし、1秒より長い露光を用いることもできる。必要に応じて色フィルターで露光に用いられる光の分光組成を調節することができる。露光にレーザー光を用いることもできる。また電子線、X線、

γ線、α線などによつて励起された感光体から放出する光によつて露光されてもよい。

本発明に適用できる多層カラー感光材料の構成としては、特に限定されないが、例えば支持体に近い方から青感光性層（B）、緑感光性層（G）、赤感光性層（R）の順に塗布してもよいし、（R）、（G）、（B）の順に塗布してもよい。或いは、（B）、（R）、（G）の順に塗布してもよい。（R）、（G）、（B）の順の場合には、（G）と（B）の間に黄色フィルターを用いることが望ましい。

ハロゲン化銀写真乳剤は、必要により他の写真層と共に支持体上に塗布される。即ち、ドイツコート、エア・ナイフコート、カーテンコート、あるいは米国特許第2,681,294号に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコートを含む種々の塗布法によつて塗布することができる。

必要に応じて米国特許第2,761,791号、同第3,508,947号、及び同第2,941,

898号、同第3、526、528号などに記載の方法により2種又はそれ以上の層を同時に塗布することもできる。

完成(finished)乳剤は適切な支持体に塗布される。

支持体とは処理中に著しい寸法変化を起さない平面状の物質、たとえば目的に応じてガラス、金属、陶器のような硬い支持体や可きよう性の支持体を包含する、代器的な可きよう性支持体としては、通常写真感光材料に用いられているセルロースナイトレートフィルム、セルロースアセテートフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、その他これらの積層物、薄ガラスフィルム、紙、等がある。パラिता又は α -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンブテンコポリマー等、炭素原子2〜10の α -オレフィンのポリマーを塗布またはラミネートした紙、

行なわれている。また接着性を更に良化させるため支持体表面をコロナ放電、紫外線照射、火焰処理等の予備処理をしてもよい。

本発明の感光材料の写真処理には、公知の方法のいずれも用いることができる。処理液には公知のものを用いることができる。処理温度は普通18°Cから50°Cの間に選ばれるが、18°Cより低い温度または50°Cをこえる温度としてもよい。目的に応じ顕像を形成する現像処理(黑白写真処理)あるいは、色素像を形成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれでも適用できる。

黑白写真処理する場合に用いる現像液は、知られている現像主薬を含むことができる。現像主薬としては、ジヒドロキシベンゼン類(たとえばヒドロキノン)、3-ピラゾリドン類(たとえば1-フェニル-3-ピラゾリドン)、アミノフェノール類(たとえば、N-メチル-p-アミノフェノール)、1-フェニル-3-ピラゾリン類、アスコルビン酸、及び米国特許4,067,87

特公昭47-19068に示されるような表面を粗面化することによつて他の高分子物質との密着性を良化し、且つ印刷適性をあげたプラスチックフィルム等の支持体も良好な結果を与える。

これらの支持体は感光材料の目的に応じて透明なもの、不透明なものの選択をする。また透明な場合にも無色透明のものだけでなく、染料、顔料を添加して着色透明にすることもできる。このことはXレイフィルムなどでは従来から行なわれており、またJ. SMPTE. Vol. 67, P296(1958)などでも知られている。

不透明支持体には紙の如く元来不透明なもののほか、透明フィルムに染料や酸化チタンの如き顔料等を加えよもの、或いは特公昭47-19068号に示されるような方法で表面処理したプラスチックフィルム、更にはカーボンブラック、染料等を加えて完全に遮光性とした紙、プラスチックフィルム等も含まれる。支持体と写真乳剤層との接着力が不十分なときは、そのどちらに対しても接着性を持つ層を下塗り層として設けることが

2号に記載の1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン環とインドレン環とが縮合したような複素環化合物類などを、単独もしくは組合せて用いることができる。現像液には一般にこの他公知の保恒剤、アルカリ剤、pH緩衝剤、カブリ防止剤などを含み、さらに必要に応じ溶解助剤、色調剤、現像促進剤、界面活性剤、消泡剤、硬水軟化剤、硬膜剤、粘性付与剤などを含んでもよい。

本発明の写真乳剤には、いわゆる「リス型」の現像処理を適用することが出来る。「リス型」現像処理とは線画像の、写真的再現、あるいはハーフトーン画像の網点による写真的再現のために、通常ジヒドロキシベンゼン類を現像主薬とし、低い亜硫酸イオン濃度の下で、現像過程を伝染的に行なわせる現像処理のことをいう(詳細はメーソン著「フोटोगラフィック・プロセッシング・ケミストリー」(1966年)163〜165ページに記載されている)。

定着液としては一般に用いられる組成のものを用いることができる。

定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩のほか、定着剤としての効果が知られている有機硫黄化合物を用いることができる。

定着液には硬膜剤として水溶性アルミニウム塩を含んでもよい。

色像を形成させる場合には常法が適用できる。

ネガポジ法(例えば"Journal of the Societh of Motion Picture and Television Engineers. 61巻(1953年)、667~701頁に記載されている)、黑白現像主薬を含む現像液で現像してネガ像をつくり、ついで少なくとも一回の様な露光または他の適当なカブリ処理を行ない、引き続いて彩色現像を行なうことにより色彩陽画像を得るカラー反転法、色素を含む写真乳剤層を露光後現像して陰画像をつくり、これを漂白触媒として色素を漂白する銀色素漂白法などが用いられる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、p-フェニレンジ・アミン誘導体のような芳香族一級アミン化合物を用いて彩色現像することができる。

れている。また、3-ピラゾリドン類との併用も可能である。

彩色現像液には必要に応じて種々の添加剤を加える。

現像液の添加剤の主な例としては、アルカリ剤(例えばアルカリ金属やアンモニウムの水酸化物、炭酸塩、碳酸塩)、pH調節あるいは緩衝剤(たとえば酢酸、硼酸のような弱酸や弱塩基、それらの塩)、現像促進剤(たとえば米国特許第2,648,604号、同第3,671,247号等に記載されている各種のピリジニウム化合物やカチオン性の化合物類、硝酸カリウムや硝酸ナトリウム、米国特許第2,533,990号、同2,577,127号、同2,950,970号等に記載されているようなポリエチレングリコール化合物やその誘導体類、英国特許第1,020,033号や同第1,020,032号記載の化合物で代表されるようなポリチオエーテル類などのノニオン性化合物類、米国特許第3,068,097号記載の化合物で代表されるようなサルファイトエステル

発色現像薬の代表例には、N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン、2-アミノ-5-ジエチルアミノトルエン、2-アミノ-5-(N-エチル-N-ラウリルアミノ)トルエン、4-[N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチルアミノ)]アニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-(β -ヒドロキシエチル)アニリンなどの無機酸塩類、米国特許第2,193,015記載の4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -メタンスルホアミドエチル)アニリンセスキサルファートモノハイドレート、米国特許第2,592,364記載のN-(2-アミノ-5-ジエチルサミノフェニルエチル)メタンスルホアミド硫酸塩、N,N-ジメチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、特開昭48-64933記載の3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-メトキシエチルアニリンなどがある。

これらのカラー現像主薬の詳細は、L. G. A. Mason 著、Photographic Processing Chemistry (Focal Press - London 1966発行)の226~229頁などに記載さ

をもつポリマー化合物、その他ピリジン、エタノールアミン等、有機アミン類、ベンジルアルコール、ヒドラジン類など)、カブリ防止剤(たとえば臭化アルカリ、ヨウ化アルカリや米国特許第2,496,940号、同第2,656,271号に記載のニトロベンツイミダゾール類をはじめ、メルカプトベンツイミダゾール、5-メチルベンツトリアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、米国特許第3,113,864号、同第3,342,596号、同第3,295,976号、同第3,615,522号、同第3,597,199号等に記載の迅速処理液用の化合物類、英国特許第972,211号に記載のチオスルフォニル化合物、或いは特公昭46-41675号に記載されているようなフェナジンNオキシド類、その他「科学写真便覧」中巻29頁より47頁に記載されているかぶり抑制剤など)、その他米国特許第3,164,513号、同第3,161,514号、英国特許第1,030,442号、同第1,144,481号、同第1,251,55

8号記載のステイン又はスラッジ防止剤、また米国特許第3,536,487号等で知られる重質効果促進剤、保恒剤(たとえば亜硫酸塩、酸性亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン塩硫酸塩、ホルムサルファイ、アルカノールアミンサルファイト附加物など)がある。

ハロゲン化銀写真乳剤は、現像後常法に従つて定着されるが、ある場合には漂白処理を行なう。漂白処理は定着と同時に、別個でもよい。漂白と定着を同時に行なう場合には、漂白剤と定着剤を加えて漂白定着浴とすればよい。漂白剤には多くの化合物が用いられるが、その中でもフェリアン硫酸塩、重クロム硫酸塩、水溶性コバルト(Ⅲ)塩、水溶性銅(Ⅱ)塩、水溶性キノン類、ニトロソフェノール、鉄(Ⅲ)、コバルト(Ⅲ)、銅(Ⅱ)などの多価金属化合物、とりわけこれらの多価金属カチオンと有機酸の錯塩、たとえばエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、イミノジ酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミニン酢酸のようなアミノポリカルボン酸、マロン

酸、酒石酸、リンゴ酸、ジグリコール酸、ジチオグリコール酸などの金属錯塩や、2,6-ジピコリン酸銅錯塩など、過酸塩、たとえばアルキル過酸、過硫酸塩、過マンガン酸塩、過酸化水素など、次亜塩素酸塩、たとえば塩素、臭素、サラン粉などの単独あるいは適当な組み合わせが一般的である。漂白及び定着、又は漂白定着については米国特許第3,582,322号などに記載されている。この処方液には更に米国特許第3,042,520号、同第3,241,966号、特公昭45-8506号、同第45-8836号などに記載の漂白促進剤をはじめ、種々の添加剤を加えることもできる。

たとえば、米国特許2,623,822号、同2,814,565号等)、又、パーオキサイドとかコバルト錯塩を用いるカラー補力を利用して生成色素を増加させる画像形成方法(例えば、西独特許出願(OLS)1,598,076号、同1,900,540号、同1,900,864号、同1,917,744号、同2,044,833号、同2,056,360号、同2,226,770号、同2,357,694号、同2,357,695号、米国特許第3,674,490号、同3,761,265号、同3,765,890号、特開昭48-9728号、同48-9729号、同49-84239号、同49-84240号など)や、亜硫酸塩または亜臭素酸を用いるカラー補力を利用して生成色素を増加させる画像形成方法(例えば特開昭51-53826号、同51-99022号など)等により充分な色画像を得ることができる。

本発明の好ましい実施態様を以下に示す。

1. 特許請求の範囲において、一般式(Ⅰ)の色

素及び一般式(Ⅱ)の化合物を含有する乳剤層中に、マゼンタカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料。

2. 特許請求の範囲において、一般式(Ⅰ)の色素及び一般式(Ⅱ)の化合物に更に一般式(Ⅲ)の色素を含有するハロゲン化銀写真乳剤。

- 実施態様2において、マゼンタカプラーを含有する特許請求の範囲のハロゲン化銀カラー写真感光材料。
- 特許請求の範囲において青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層の少なくとも3層より構成されるハロゲン化銀カラー写真感光材料。
- 実施態様4において、青感性乳剤層、緑感性乳剤層、赤感性乳剤層のそれぞれに、イエローカプラー、マゼンタカプラー、シアンカプラーを含有する特許請求の範囲のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

次に本発明に用いられる具体例を示す。しかしこれらの具体例のみに限定されるものではない。

実施例 1.

ダブルジェット法によりハロゲン化銀粒子が沈澱され、物理熱成、脱塩処理後更に化学熱成されて、沃臭化銀(ヨード含有量7.5モル%)乳剤を得た。この乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均直径は0.85ミクロンであつた。この乳剤100g中に0.62モルのハロゲン化銀が含有された。

この乳剤を10gずつ秤取し、40°Cに加熱溶解後、第1表及び第2表に示すように増感色素と一般式(Ⅱ)で表わされる化合物のメタノール溶液をそれぞれ所定量添加し、混合撹拌した。更に4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン1.0重量%水溶液中の150mgを加え、1-ヒドロキシ-3,5-ジクロロトリアジンナトリウム塩1.0重量%水溶液の20gを加え、さらにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩1.0重量%水溶液の100mgを加えて撹拌した。この完成乳剤をセルローズトリアセテート・フィルムベース上に乾燥膜厚が5ミクロンになるように塗布乾燥し、感光材料の試料を得た。

このフィルム試料を色温度5400°Kの光源をもつ感光計を用いて光源にそれぞれ富士写真フィルム社製の黄色フィルター(SC-50)をつけて光楔露光を行つた。露光後下記組成の現像液を用いて20°Cで3分間現像し、停止、定着浴を行い、更に水洗し所定の黒白像をもつストリップを得た。これを富士写真フィルム製のP型濃度計を用いて濃度測定を行い感度とカブリを得た。感度を決定した光学濃度の基準点は[カブリ+0.20]の点であつた。

現像液の組成

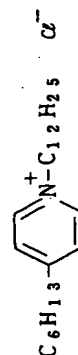
水	500	ml
N-メチル-P-アミノフェノール	2.2	g
無水亜硫酸ナトリウム	96.0	g
ハイドロキノン	8.8	g
炭酸ナトリウム・一水塩	56.0	g
臭化カリウム	5.0	g
水を加えて	1	l

得られた結果を相対的な値として第1表及び第2表に示す。これらの結果は本発明の組合せが、色

第1表

テスト番号	増感色素と使用量 (×10 ⁻⁵ モル/100g乳剤)	一般式(Ⅱ)の 化合物と使用量 (×10 ⁻⁵ モル/100g乳剤)	感度 (基準)	カブリ
1	1-2	20	100 (基準)	0.04
2	1-2	20	126	0.04
3	20	40	148	0.03
4	20	80	151	0.03
5	1-2	20	138	0.03
6	20	40	191	0.03
7	20	80	191	0.03
8	1-2	20	123	0.04
9	20	40	151	0.03
10	20	80	151	0.03
11	1-2	20	120	0.03
12	20	40	148	0.03
13	20	80	173	0.03
14	1-2	20	132	0.04
15	20	40	155	0.04
16	20	80	170	0.03
17(比較用)	1-2	20	100	0.05
18()	20	40	105	0.06
19()	20	80	95	0.07

化合物A 英国特許第1,098,748号記載の化合物

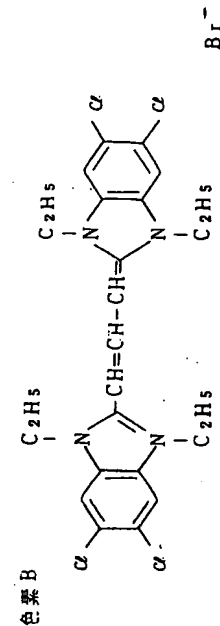


素単独や比較例に比べて高感度でカブリの少ない秀れた感光材を与えることを示す。

表 2 次

テスト番号	増感色素と使用量 ($\times 10^{-5}$ モル/100g 乳剤)	一般式(II)の 化合物と使用量 (2×10^{-5} モル/100g 乳剤)	感 度	カブリ
1		II-2	—	0.03
2	I-1	II-2	100 (基準)	0.04
3	I-1	II-2	145	0.04
4	I-1	II-2	148	0.04
5	I-4	II-2	123	0.03
6	I-1	II-2	174	0.03
7	I-1	II-2	182	0.04
8	I-6	II-2	107	0.03
9	I-1	II-2	155	0.03
10	I-1	II-2	166	0.04
11	I-9	II-2	110	0.03
12	I-1	II-2	170	0.03
13	I-1	II-2	170	0.04
14	I-1	II-2	98	0.04
15	I-1	II-2	148	0.04
16	I-1	II-2	151	0.04
17	I-1	II-2	98	0.04
18	I-1	II-2	141	0.04
19	I-1	II-2	151	0.04
20	I-1	II-2	95	0.04
21	I-1	II-2	135	0.04
22	I-1	II-2	141	0.04
23 (比較用)	色素 B	II-2	59	0.05
24 (")	I-1	II-2	68	0.05
25 (")	I-1	II-2	68	0.06

注) 感度値の欄の「—」は、感度が低くて測定しえなかつた。



実施例 2.

化学増感された灰臭化銀乳剤(ヨード含有量6.0モル%, 平均粒子サイズ1.0ミクロン、ゼラチン含有量67g/kg乳剤、銀量0.7モル/kg乳剤)を得た。この乳剤100gを加温溶解し、下記に示すカブラーCの乳化物500gを加えた。カブラーCの乳化物は、酢酸エチル200mlにトリクレジルホスフェートを加えてカブラーC1000gを溶解し、乳化分散助剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを加え、ホモブレンダーにて10%のゼラチン水溶液1000g中に乳化分散して得られたものを用いた。この乳剤に更に第3表に示すように増感色素のメタノール溶液及び一般式(II)で表わされる化合物のメタノール溶液を所定量加えて混合撹拌した。更に4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン1.0重量%水溶液2.5ml、1-ヒドロキシ-3,5-ジクロロトリジンナトリウム塩2.0重量%水溶液50ml、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩2.0重量%水溶液

20mlを加えて撹拌した。この完成乳剤をセルローストリアセテートフィルムベース上に塗布銀量が5g/m²になるように塗布し、乾燥して試料を得た。このフィルム試料を、色温度5400°Kの光源をもつ感光計を用いて光源にそれぞれ富士写真フィルム社製の緑色フィルター(BPB-53)をつけて光楔露光を行つた。露光後下記処方の現像を行い漂白定着後乾燥して発色したマゼンタ色像の密度を測定した。感度を決定した光学密度の基準点は〔カブリ+0.20〕の点であつた。得られた結果を第3表に示す。

現像処理処方

工程

1	カラー現像	3分15秒(38°C)
2	漂白	6分30秒
3	水洗	3分15秒
4	定着	6分30秒
5	水洗	3分15秒
6	安定	3分15秒

各工程に用いた処理液組成は下記のものである。

カラー現像液

ニトリロ三酢酸ナトリウム	1.0g
亜硫酸ナトリウム	4.0g
炭酸ナトリウム	30.0g
臭化カリウム	1.4g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4g
4-(N-エチル-N-β-ヒ ドロキシエチルアミノ)-2 -メチル-アニリン硫酸塩	4.5g
水を加えて	1ℓ

漂白液

臭化アンモニウム	160.0g
アンモニア水(28%)	25.0ml
エチレンジアミン-四酢酸 ナトリウム鉄塩	130.0g
氷酢酸	14.0ml
水を加えて	1ℓ

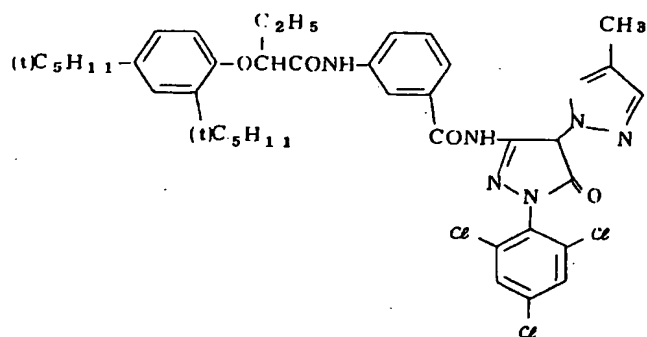
定着液

テトラボリリン酸ナトリウム	2.0g
亜硫酸ナトリウム	4.0g

チオ硫酸アンモニウム

(70%)	175.0ml
重亜硫酸ナトリウム	4.6g
水を加えて	1ℓ
安定液	
ホルマリン	8ml
水を加えて	1ℓ

カプラーC



第 3 表

テスト番号	増感色紫と使用量 ($\times 10^{-5}$ モル/1g乳剤)	一般式(II)の 化合物と使用量 ($\times 10^{-5}$ モル/1g乳剤)	塗布直後		保存(50℃75%RH)後	
			感度	カブリ	感度	カブリ
1	I-7 25		100 (基準)	0.06	76	0.07
2		II-1 20	-	0.05	-	0.05
3		40	-	0.05	-	0.05
4		80	-	0.05	-	0.05
5	I-7 25	II-1 20	151	0.05	148	0.05
6	25	40	182	0.05	178	0.06
7	25	80	191	0.05	186	0.06
8(比較用)	I-7 25	化合物A 20	100	0.07	74	0.09
9(")	25	40	102	0.08	89	0.10
10(")	25	80	98	0.09	66	0.12
11	I-7 10		100 (基準)	0.05	69	0.06
12		III-1 10	83	0.05	76	0.06
13	I-7 10 III-1 10		132	0.05	102	0.06
14	I-7 10 III-1 10	II-2 20	191	0.05	186	0.05
15	10 10	40	214	0.05	209	0.05
16	10 10	80	224	0.05	219	0.05
17(")	I-7 10 III-1 10	20	132	0.06	91	0.08
18(")	10 10	40	129	0.07	85	0.09
19(")	10 10	80	117	0.08	71	0.10

第3表に示された結果から明らかなように本発明の組合せは色紫単独や比較例に比べて塗布直後だけでなく経時後においても高感度でカブリの少ない秀れた感材を与えた。

実施例 3.

黄色色素像形成カプラーとして、 α -(4-バ
ルミタミドフェノキシ)- α -ピバロイル-4-
スルホアミルアセトアニライド(米国特許第3,
408,194号に記載)を含む塩臭化銀写真乳
剤(Br60モル%, Cl40モル%)をポリエチ
レンで被覆された写真用紙に塗布して青感性乳剤
層を設けた。青感性乳剤層は、4-ヒドロキシ-
6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデ
ン(安定剤)と2-n-オクタデシル-5-(2-
スルホ-1-tert-ブチル)ヒドロキノンカ
リウム塩(ステイン防止剤)及び青感性増感色素
とを含有する。青感性乳剤層の上にジオクチルハ
イドロキノンを含むゼラチン中間層を塗布した。
ゼラチン中間層上にマゼンタ色素像形成カプラー
として、1-フェニル-3-メチル-4-(4-

メチルスルホニルフェノキシ)-5-ピラズロン
を含む緑感性塩臭化銀写真乳剤(Br70モル%,
Cl30モル%)を塗布して緑感性乳剤層を設けた。
カプラーはトリクレシルフオスフェート(通常用
いられるカプラー溶剤)中に分散して用いた。緑
感性乳剤層はジオクチルヒドロキノン(ステイ
ン防止剤)と本発明による一般式(Ⅰ)の増感色
素及び一般式(Ⅱ)の増加剤とを所定量含有する。
緑感性乳剤層上にトリクレシルフオスフェート(溶
剤)中に分散されたジオクチルヒドロキノンを含
有するゼラチン層を塗布した。ゼラチン中間層
の上にシアン色素像形成カプラーとして1-ヒド
ロキシ-4-マレイミド-2-ナフタミドを含む
赤感性塩臭化銀写真乳剤(Br70モル%, Cl3
0モル%)を塗布して赤感性乳剤層を設けた。該
カプラーはジブチルフタレート中に分散した。該
赤感性乳剤層はジオクチルヒドロキノン(ステ
イン防止剤)及び赤感性増感色素を含有する。

上記の試料の一部を室温(20°C, 相対湿度
60%)に保存し一部を高湿高湿(50°C, 相

対湿度80%)下に2日間保存した後に緑色フイ
ルターを用いて光楔露光し、次のカラー現像処理
を行つた。これらの濃度測定は富士フィルム製P
型濃度計を用いて行つた。感度を決定した光学濃
度の基準点はカブリ+1.0の点であつた。得ら
れた結果を第4表に示す。

カラー現像処理

処理工程	温 度	時 間
発色現像	30°C	6分
停 止	"	2分
水 洗	"	2分
漂白定着	"	1分30秒
水 洗	"	2分
安定浴	"	2分
乾 燥		

各処理液は次の組成を有する

発色現像液

ベンジルアルコール	12.0 ml
ジエチレングリコール	3.5 ml
水酸化ナトリウム	2.0 g

亜硫酸ナトリウム	2.0 g
臭化カリウム	0.4 g
塩化ナトリウム	1.0 g
ホ ウ 砂	4.0 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.0 g
エチレンジアミン四酢酸2 ナトリウム2水塩	2.0 g
4-アミノ-3-メチル- N-エチル-N-(β -メ タンスルホンアミドエチル) アニリンセスキサルフェー トモノヒドレート	5.0 g
水を加えて 全量	1 L
停 止 液	
チオ硫酸ナトリウム	10 g
チオ硫酸アンモニウム (70%)	30 ml
酢酸ナトリウム	5 g
酢 酸	30 ml
カリ明ばん	15 g

水を加えて	全量	1	L
漂白定着液			
硫酸第2鉄		2.0	g
エチレンジアミン四酢酸			
2ナトリウム・2水塩		3.6	g
炭酸ナトリウム・1水塩		1.7	g
亜硫酸ナトリウム		.5	g
70%チオ硫酸アンモニウム			
水溶液		100	ml
ホウ酸		.5	g
pHを6.8に調整し、水を			
加えて	全量	1	L
安定液			
ホウ酸		.5	g
クエン酸ナトリウム		.5	g
メタホウ酸ナトリウム			
4水塩		.3	g
カリ明ばん		1.5	g
水を加えて	全量	1	L

第 4 表

テスト番号	増感色素と使用量 ($\times 10^{-5}$ モル/kg乳剤)		一般式(II)の化合物と使用量 ($\times 10^{-5}$ モル/kg乳剤)		室温保存		高温高湿(50℃80%RH)保存	
					感度	カブリ	感度	カブリ
1	1-8	1.5	—	—	100(基準)	0.04	72	0.05
2	—	—	II-5	4.0	—	0.04	—	0.04
3	—	—	—	8.0	—	0.04	—	0.04
4	1-8	1.5	II-5	4.0	132	0.04	129	0.04
5	—	1.5	—	8.0	148	0.04	145	0.04
6(比較用)	1-8	1.5	化合物A	4.0	100	0.04	69	0.06
7()	—	1.5	—	8.0	102	0.04	66	0.07
8()	色素B	1.5	—	—	91	0.04	69	0.05
9()	—	1.5	II-5	4.0	93	0.04	71	0.06
10()	—	1.5	—	8.0	95	0.04	71	0.06

第4表に示された結果から明らかなように、本発明の組合せは、色素単独や比較例に比べて経時後においても高感度でカブリの少ない劣れた感材を与えた。

実施例 4.

三酢酸セルローズ支持体上に、次の第5表に示すように、第1層(最下層)～第6層(最上層)を塗布して多層カラー感光フィルムを作成した。
(表中 mg/m^2 は塗布量を表わす。)

第5表

第6層 (保護層)	ゼラチン	750 mg/m^2
第5層 (緑感層)	塩臭化銀乳剤(臭化銀 30モル%)銀	500 mg/m^2
	マゼンタカプラー(*1)	600 mg/m^2
	カプラー溶媒(*2)	110 mg/m^2
	ゼラチン	1300 mg/m^2
第4層 (中間層)	ゼラチン	500 mg/m^2

第3層 (赤感層)	塩臭化銀乳剤(臭化銀 30モル%)銀	500 mg/m^2
	増感色素(*3)	0.13 mg/m^2
	シアンカプラー(*4)	1500 mg/m^2
	カプラー溶媒(*5)	700 mg/m^2
	ゼラチン	2900 mg/m^2
第2層 (中間層)	ゼラチン	500 mg/m^2
第1層 (青感層)	灰臭化銀乳剤(灰化銀 0.2モル%)銀	100 mg/m^2
	増感色素(*6)	0.2 mg/m^2
	安定剤(*7)	4 mg/m^2
	イエローカプラー(*8)	1200 mg/m^2
	カプラー溶媒(*2)	600 mg/m^2
	ゼラチン	2200 mg/m^2
支持体	三酢酸セルローズ	

(*1) カプラー: 3-[3-(2-(2,4-ジ
-tert-アミルフェノキシ)

アセタミド)-ベンツアミド]
-1-(2,4,6-トリクロ
ロフェニル)-2-ピラゾリン
-5-オン、溶媒を用いて分散
して使用

(*2) 溶媒: トリクレジルホスフェート

(*3) 増感色素: 3,3'-ジ(3-スルホプロ
ピル)-5,5',6,6',
10-ヘプタメチル-チアジカ
ルボシアニンナトリウム塩、メ
タノール溶液として使用

(*4) カプラー: 2-[α -(2,4-ジ-tert
-ペンチルフェノキシ)ブタン
アミド]-4,6-ジクロロ-
5-メチルフェノール、溶媒を
用いて分散して使用

(*5) 溶媒: ジブチルフタレート

(*6) 増感色素: 3-フェニル-5-[3-(3-
スルホプロピル)-2-ベン
ゾオキサゾリニリデン]ローダ

ニンナトリウム塩、メタノール
溶液として使用

(*7) 安定剤: 4-ヒドロキシ-6-メチル-
1,3,3a,7-テトラアザ
インデン

(*8) カプラー: α -ピバロイル- α -(2,4-
ジオキシ-5,5'-ジメチ
ルオキサゾリジン-3-イル)-
2-クロロ-5-[α -(2,
4-ジ-tert-ペンチルオ
キシ)ブタンアミド]アセトア
ニリド、溶媒を用いて分散して
使用

ただし、感光フィルムの第5層中には、第6表
に示す如く、増感色素及び化合物を加え材料1〜
8を作成した。

各試料フィルムに連続ウエッジを通して、緑色
光の露光を与え、下記の現像処理を施した。結果
を第6表に示す。

現像処理工程

特開昭59-142541(24)

発色現像 36 °C 3分 亜硫酸ナトリウム 2g
 停止 36 °C 40秒 亜硫酸水素ナトリウム 10g
 第一定着 36 °C 40秒 水を加えて 1L
 漂白 36 °C 1分 pH 5.8
 第二定着 36 °C 40秒 漂白液組成
 水洗 36 °C 30秒 フェリシアン化カリウム 30g
 臭化カリウム 15g
 水を加えて 1L
 pH 6.5
 発色現像液組成
 亜硫酸ナトリウム 5g
 α-アミノ-3-メチル-N,N-
 ジエチルアニリン 3g
 炭酸ナトリウム 20g
 臭化カリウム 2g
 水を加えて 1L
 pH 10.5
 停止液組成
 鹽酸(6N) 50ml
 水を加えて 1L
 pH 1.0
 定着液組成
 チオ硫酸アンモニウム 60g

第 6 表

テスト番号	増感色素と使用量 ($\times 10^{-4}$ モル/100g乳剤)	化合物と使用量 ($\times 10^{-4}$ モル/100g乳剤)	室温保存(4日)		高温保存 (50 °C 70%RH 4日)	
			感度	カブリ	感度	カブリ
1	I-13 10	—	100(3.4%)	0.03	78	0.04
2	10	II-3 5	129	0.03	123	0.03
3	10	10	145	0.03	138	0.03
4	10	20	166	0.03	162	0.03
5	10	40	174	0.03	170	0.03
6	I-13 10 III-4 10	—	135	0.03	104	0.04
7	10 10	II-3 20	219	0.03	214	0.03
8	10 10	40	240	0.03	234	0.03

手続補正書

昭和58年 4月 / 日

特許庁長官 殿

第6表に示された結果から明らかなように、
本発明の組合せは、色素単独に比べて経時後
においても高感度でカブリの少ない秀れた感材を
与えた。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

1. 事件の表示 昭和58年 特願 第15929号

2. 発明の名称 ハロゲン化銀写真乳剤

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2537

4. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」
の欄および「発明の詳細な説
明」の欄

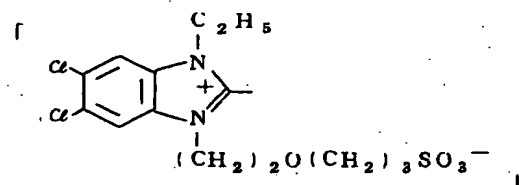
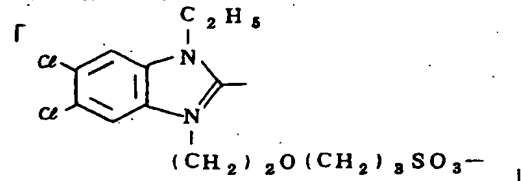
5. 補正の内容

明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙
の通り補正する。

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下
記の通り補正する。

(1) 第6頁7行目の「開示された技術」の後に
「で」を挿入する。

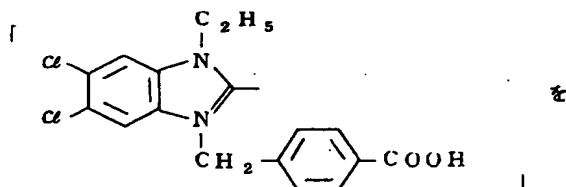
(2) 第13頁の1-3の構造式



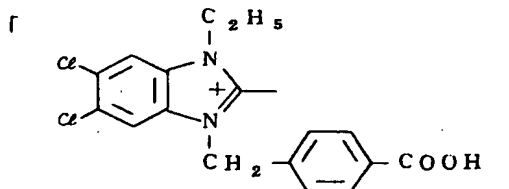
を

と補正する。

(3) 第14頁の1-10の構造式

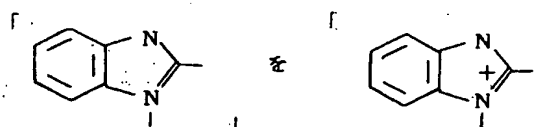


を



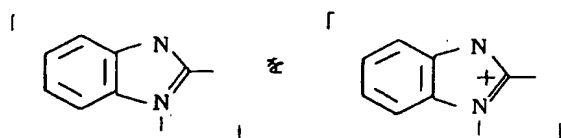
と補正する。

(4) 第16頁の1-4の構造式



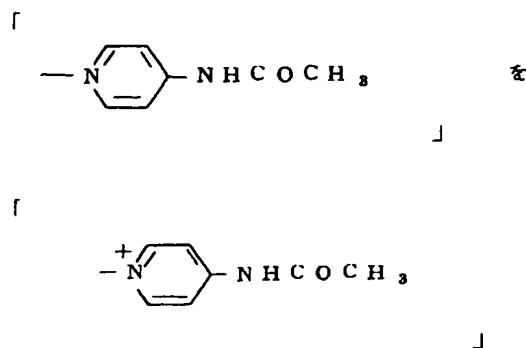
と補正する。

(5) 第16頁の1-6の構造式



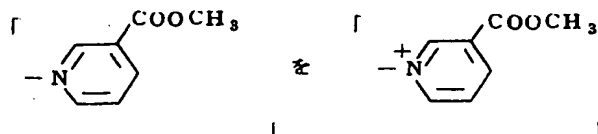
と補正する。

(6) 第18頁の1-1の構造式



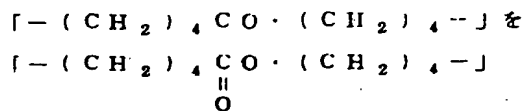
と補正する。

(10) 第19頁の1-10の構造式



と補正する。

(11) 第20頁の1-12の構造式



と補正する。

(12) 第22頁7行目の「US」を「米国特許第」

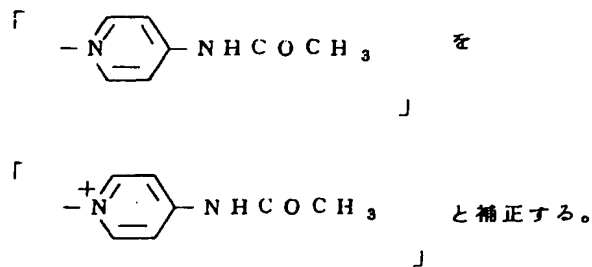
と補正する。

(13) 第22頁4行目の「US」を「米国特許第」と補正する。

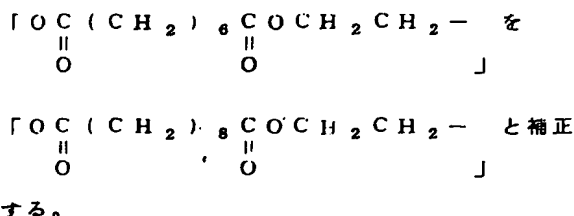
(14) 第35頁4行目～5行目の「同第2, 587, 915号」を「同第2, 597, 915号」と補正する。

(15) 第37頁19行目(下から2行目)の「ビスルファイルアルデヒド」を「ビスルファイトア

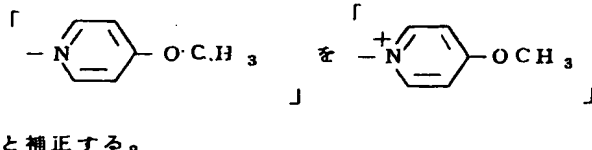
(7) 第18頁の1-2の構造式



(8) 第18頁の1-4の構造式



(9) 第19頁の1-5の構造式



ルデヒド」と補正する。

(16) 第42頁4行目の「具担例」を「具体例」と補正する。

(17) 第44頁13行目の「シアンカブラー」を「シアンカブラーを」と補正する。

(18) 第51頁9行目の「包含する、」を「包含する。」と補正する。

(19) 第54頁7行目の「消報剤」を「消泡剤」と補正する。

(20) 第55頁8行目の「Societh」を「Society」と補正する。

(21) 第55頁19行目(下から2行目)の「p-フェニレンジ・アミン」を「p-フェニレンジアミン」と補正する。

(22) 第56頁13行目の「-タージエチルサミノフェニル」を「-タージエチルアミノフェニル」と補正する。

(23) 第56頁17行目の「L、G、A、」を「L、F、A、」と補正する。

(24) 第59頁4行目～5行目の「ホルムサルフ

アイ」を「ホルムサルファイト」と補正する。

図 第63頁/6行目の「Sに」を「を」と補正する。

図 第64頁2行目の「それぞれ」を削除する。

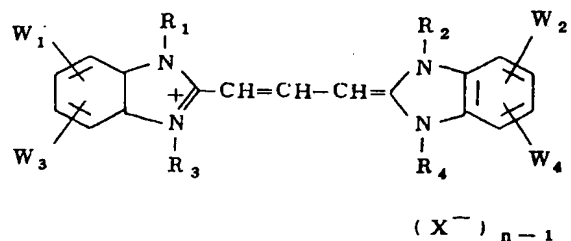
例 第71頁第3表の中、66/7~/9の欄の一般式(Ⅱ)の化合物のところに「化合物A」を記載する。

別 紙

2 特許請求の範囲

下記一般式(Ⅰ)で表わされる増感色素の少なくとも1つと、下記一般式(Ⅱ)で表わされる化合物の少なくとも1つとを組合せ含有するハロゲン化銀写真乳剤。

一般式(Ⅰ)



式中W₁, W₂, W₃及びW₄はそれぞれ同一でも異つていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、トリフロロメチル基、又はヒドロキシ基を表わす。

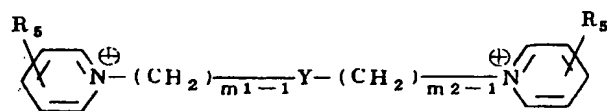
R₁, R₂, R₃及びR₄はそれぞれ同一でも異つていてもよく、アルキル基、置換アルキル基を表わす。

但しR₃又はR₄の少なくとも1つは、スルホ基又はカルボキシ基を含有する置換アルキル基を表わす。

Xは酸アニオンを表わす。

nは1又は2を表わす。

一般式(Ⅱ)



2(X₁⁻)

式中R₅は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基、アシルアミド基、カルバモイル基を表わす。

Yはアルキレン、アリーレン、アラルキレン、-COO-、-COO-Y₁-OCO-を表わす。

昭 63. 11. 1 発行

手続補正書

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 58 年特許願第 15929 号(特開 昭 59-142541 号, 昭和 59 年 8 月 15 日 発行 公開特許公報 59-1426 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 6 (2)

昭和 63 年 6 月 15 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和 58 年 特 願 第 15929 号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀写真乳剤
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
名 称(520)富士写真フイルム株式会社
代表者 大 西 寛

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目28番30号
富士写真フイルム株式会社 東京本社
電話 (406) 2537

方式 審査 (二)



4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容
明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

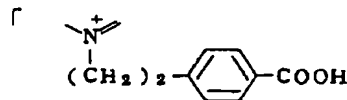
- 1) 第7頁13行目の

「ノカルバモイル基、ピペリジノカルバモイル基」を

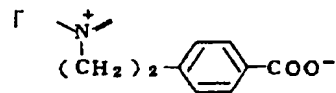
「ノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基」

と補正する。

- 2) 第6頁4行目の化学式1-1の

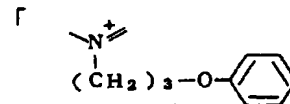


」を

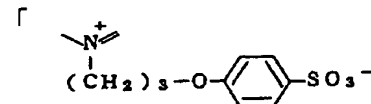


と補正する。

- 3) 第7頁2行目の化学式1-17の



」を



と補正する。